

⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 14 139 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 L 69/00**  
C 08 K 5/521  
C 08 L 51/00

⑲ Aktenzeichen: 199 14 139.8  
⑳ Anmeldetag: 27. 3. 1999  
㉔ Offenlegungstag: 28. 9. 2000

⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE; Zobel,  
Michael, Dr., 40547 Düsseldorf, DE; Wittmann,  
Dieter, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Derr, Torsten, Dr.,  
41542 Dormagen, DE; Öller, Manfred, Dr., 47809  
Krefeld, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Flammwidrige, schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Formmassen

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige mit  
Pfropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmas-  
sen, enthaltend Phosphor-Verbindungen, die einen aus-  
gezeichneten Flammschutz, sehr gute mechanische Ei-  
genschaften, und eine hohe Wärmeformbeständigkeit  
aufweisen.

DE 199 14 139 A 1

DE 199 14 139 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige mit Pffropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen, enthaltend Phosphat-Verbindungen, die einen ausgezeichneten Flammenschutz, sehr gute mechanische Eigenschaften, und eine hohe Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

Diphosphate sind als Flammenschutzadditive bekannt. In JA 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen Produktes aus Phosphoroxichlorid, Diphenolen wie Hydrochinon oder Bisphenol A und Monophenolen wie Phenol oder Kresol beschrieben. Diese Diphosphate können in Polyamid oder Polycarbonat als Flammenschutzmittel eingesetzt werden. In dieser Literaturstelle findet sich jedoch kein Hinweis auf eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit durch Zusatz des oligomeren Phosphats zu Polycarbonat-Formmassen.

EP-0 363 608 beschreibt flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pffropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammenschutzmittel.

In EP-A 0 767 204 werden flammwidrige Polyphenylenoxid- (PPO)- bzw. Polycarbonat-Mischungen beschrieben, die eine Mischung aus Oligophosphaten (Typ Bisphenol A (BPA)-Oligophosphat) und Monophosphaten als Flammenschutzmittel enthalten. Hohe Gehalte an Flammenschutzmittel führen zu nachteiligen mechanischen Eigenschaften und reduzierter Wärmeformbeständigkeit.

EP-A 0 611 798 und WO 96/27 600 beschreiben Formmassen, die neben Polycarbonat oligomere, endständig alkylierte Phosphorsäureester vom BPA-Typ enthalten. Aufgrund der Alkylierung sind zur Erzielung eines wirksamen Flammenschutzes hohe Anteile notwendig, was für viele anwendungstechnische Eigenschaften (Mechanik, Wärmeformbeständigkeit) sehr nachteilig ist.

In EP-A 0 754 531 werden verstärkte PC/ABS-Formmassen beschrieben, die für Präzisionsteile geeignet sind. Als Flammenschutzmittel werden unter anderem auch Oligophosphate des BPA-Typs verwendet. Die hohen Füllstoffanteile wirken sich sehr nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften aus.

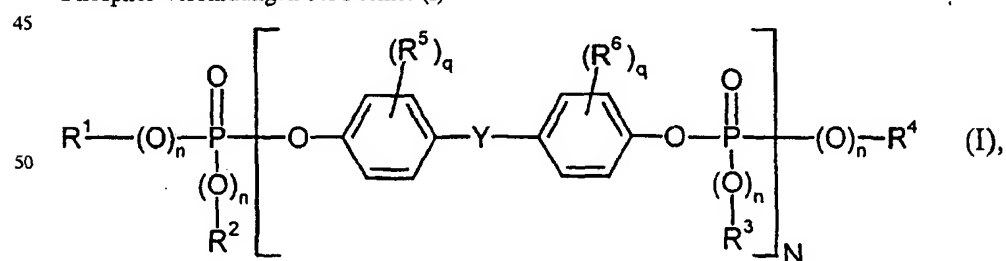
EP-A 771 851 beschreibt Formmassen, die aromatisches Polycarbonat, Pffropfpolymer auf Basis von Dien-Kautschuk, SAN-Copolymer, ein Phosphat und Tetrafluorethylen-Polymere enthalten, wobei das Polycarbonat unterschiedliche Molekulargewichte hat. Als Vorteil wird Beständigkeit gegen Schlagzähigkeitsverlust, gegen Hitze und Feuchtigkeit offenbart.

In EP-A 755 977 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, Pffropfcopolymer mit einem Kautschukgehalt < 25% sowie oligomeren Phosphaten mit Füllgehalt < 8% und einem N-Wert von N = 1-35 als Flammenschutzadditive beschrieben. In der Literaturstelle findet sich kein Hinweis auf die Verarbeitbarkeit bei höheren Füllgraden und die Fließnahtfestigkeit. Außerdem sind durch die Begrenzung des Anteiles von Phosphaten Nachteile im Flammenschutz zu erwarten.

EP-A 747 424 beschreibt thermoplastische Harze, die Phosphatverbindungen mit einem Molekulargewicht von ungefähr 500 bis 2000 und Phosphatverbindungen mit einem Molekulargewicht von ungefähr 2300 bis 11 000 als Flammenschutzmittel enthalten, wobei eine Vielzahl von thermoplastischen Harzen aufgezählt werden. Durch die hohen Molekulargewichte der Phosphorverbindungen wird das Fließverhalten der Formmassen deutlich beeinträchtigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, flammgeschützte mit Pffropfpolymerisat modifizierte PC-Formmassen bereitzustellen, welche sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften, eine hohe Wärmeformbeständigkeit und geringe Nachbrennzeit im Brandverhalten auszeichnen und wodurch diese Formmassen für die Herstellung von Gehäuseteilen mit komplizierter Geometrie geeignet sind.

Es wurde nun gefunden, daß mit Pffropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen, die Phosphor-Verbindungen mit einer ausgewählten Anzahl von Wiederholungseinheiten enthalten, das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen. Gegenstand der Erfindung sind daher mit Pffropfpolymerisat modifizierte Polycarbonat-Formmassen enthaltend Phosphor-Verbindungen der Formel (I)



worin  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl,  
n unabhängig voneinander 0 oder 1,

q unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

N 0, 6 bis 4, vorzugsweise 0,9 bis 2,5, insbesondere 1 bis 1,15 ist,

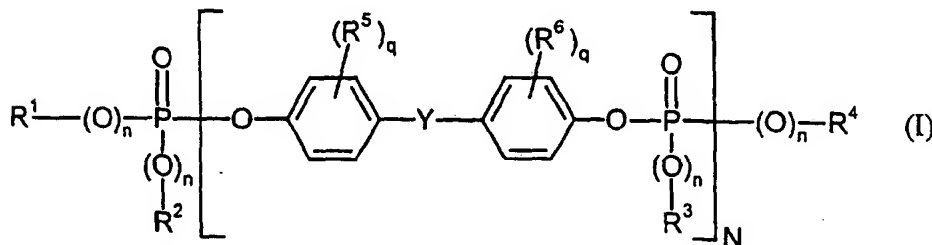
R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom bedeuten,

Y C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyliden, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- oder -CO- bedeutet.

Bevorzugt enthalten die thermoplastischen Formmassen 0,5 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 18 und insbesondere 2 bis 16 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung (I) oder eine Mischung von Phosphor-Verbindungen (I).

Bevorzugt sind thermoplastische Formmassen enthaltend

- A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat  
 B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von  
 B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf  
 B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur  $< 10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $< 0^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $< -20^{\circ}\text{C}$ ,  
 C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,  
 D) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 16 Gew.-Teilen einer Phosphorverbindung der Formel (I)



worin  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^6$ , Y, n, N und q die oben angegebene Bedeutung haben.

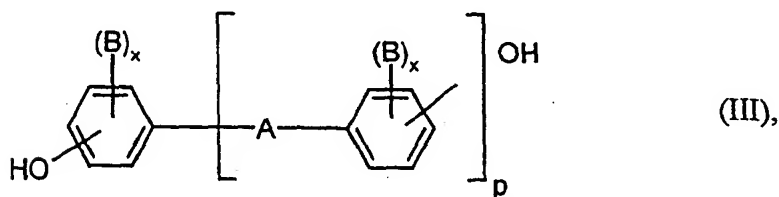
- E) 0 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 2, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,8 gew.-Teile, fluoriertes Polyolefin.

#### Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 14 95 626, DE-OS 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z. B. DE-OS 30 77 934).

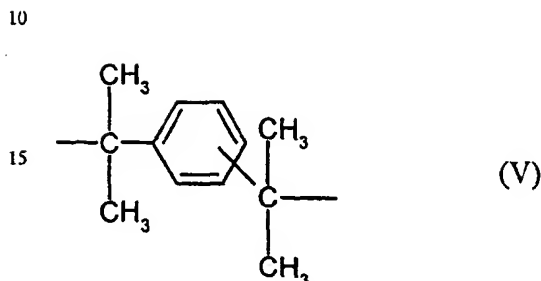
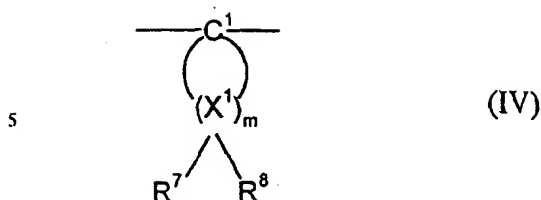
Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonyldihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (III)



wobei

A eine Einfachbindung,  $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkylen,  $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkyliden,  $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>,  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können, oder ein Rest der Formel (IV) oder (V)



B jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom  
 x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,  
 p 1 oder 0 sind, und  
 R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Was-  
 25 serstoff, Methyl oder Ethyl,  
 X<sup>1</sup> Kohlenstoff und  
 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X<sup>1</sup>, R<sup>7</sup> und  
 R<sup>8</sup> gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkane, Bis-  
 30 (hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-  
 ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte  
 und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbu-  
 35 tan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydi-  
 phenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie bei-  
 spielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-  
 (3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

40 Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispiels-  
 weise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-  
 (1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8  
 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Do-  
 45 decylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Ket-  
 tenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol%, und 10 Mol%, bezogen auf die Molsumme der jeweils ein-  
 gesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M<sub>w</sub>, gemessen  
 z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

50 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugs-  
 weise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionel-  
 len oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycar-  
 bonate gemäß Komponente A) können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Ge-  
 55 samtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden.  
 Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Her-  
 stellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 33 34 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A  
 mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt ge-  
 60 nannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise die  
 Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicar-  
 bonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis  
 65 zwischen 1 : 20 und 20 : 1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bi-  
 funktionelles Säurederivat mitverwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten

Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 29 40 024 und DE-OS 30 07 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polycondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität ( $\eta_{rel}$ ) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

#### Komponente B

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen < 10°C, vorzugsweise < 0°C, besonders bevorzugt < -20°C.

Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) von 0,05 bis 5 µm, vorzugsweise 0,10 bis 0,5 µm, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 µm.

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die Pfropfpolymerisate B geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z. B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb < 10°C, vorzugsweise < 0°C, besonders bevorzugt < -10°C liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z. B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 20 35 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 22 48 242 (= GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

Die Pfropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z. B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiator-

system aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

Da bei der Pffropfreaktion die Pffropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pffropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pffropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pffropfmonomere in Gegenwart der Pffropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl-ester, wie Chlo-  
 10 rethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber  
 15 auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen; die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pffropfgrundlage B.2 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pffropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pffropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pffropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pffropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

#### Komponente C

Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, und

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestem oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z. B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z. B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- $\beta$ -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z. B. gemäß DE-OS 1900270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethyloläthan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

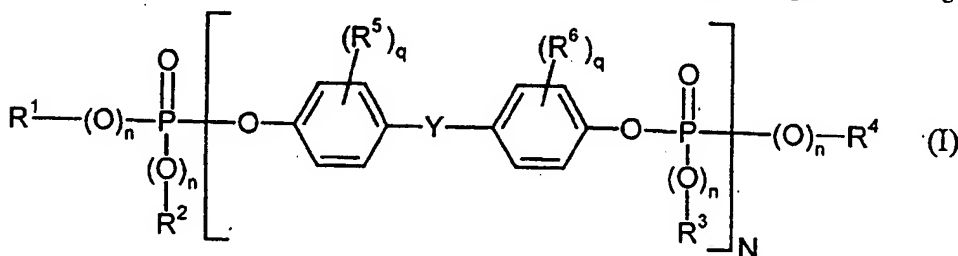
Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1 : 1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z. B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

#### Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammschutzmittel Phosphorverbindungen gemäß Formel (I),



in der die Reste die o. g. Bedeutungen haben.

Die erfindungsgemäßen geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind generell bekannt (s. beispielsweise Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beistein, Bd. 6, S. 177).

Bevorzugte Substituenten  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl, Naphthyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl und Pentabromphenyl. Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Butyl, Phenyl und Naphthyl.

Die aromatischen Gruppen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  können mit Halogen und/oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie auch die bromierten und chlorierten Derivate davon.

$\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise Methyl oder Brom.

Y steht vorzugsweise für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ -Alkylen, insbesondere für Isopropyliden oder Methylen, ganz besonders bevorzugt für Isopropyliden.

n in der Formel (I) kann unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

q kann 0, 1, 2, 3 oder 4 sein, vorzugsweise ist q 0, 1 oder 2.

N kann Werte von 0,5 bis 4, vorzugsweise 0,9 bis 2,5, insbesondere 1 bis 1,5 annehmen. Als erfindungsgemäße Komponente D können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall ist N ein Durchschnittswert. In diesem Gemisch können auch Monophosphorverbindungen ( $\text{N}=0$ ) enthalten sein.

Die mittleren N-Werte können bestimmt werden in dem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für N berechnet werden.

#### Komponente E

Als weitere Komponente können fluorierte Polyolefine zugesetzt werden.

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über  $-30^\circ\text{C}$ , in der Regel von über  $100^\circ\text{C}$ , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0,05 bis 1000, vorzugsweise 0,08 bis 20  $\mu\text{m}$ . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3  $\text{g/cm}^3$ . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill,



Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm<sup>2</sup> und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1, 2 und 2,3 g/cm<sup>3</sup>, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1000 µm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1, 2 bis 1,9 g/cm<sup>3</sup> und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pflropfpolymerisate B eingesetzt. Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisate sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1000 µm und Dichten von 2,0 g/cm<sup>3</sup> bis 2,3 g/cm<sup>3</sup> und werden von den Firmen DuPont als Teflon und Dyneon GmbH, (Burgkirchen, Deutschland) unter dem Handelsnamen Hostaflon® PTFE angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrittristearat, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammenschutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombiphenylether, Tetrabrombiphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdänoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Talk, Silikat, Siliziumoxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt. Als Flammenschutzmittel können weiterhin auch Monophosphatverbindungen, oligomere Phosphatverbindungen oder Mischungen daraus eingesetzt werden. Solche Phosphorverbindungen sind in EP-A 363 608, EP-A 345 522 und DE-OS 197 21 628 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknietern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente F vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit, insbesondere der kurzen Nachbrennzeit, und ihrer guten mechanischen Eigenschaften und ihre hohe Wärmeformbeständigkeit zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an mechanischen Eigenschaften.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

1. Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge
2. Radkappen
3. Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten
- 55 4. Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung
5. Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke
6. Massagegeräte und Gehäuse dafür
7. Spielfahrzeuge für Kinder
8. Flächige Wandelemente
- 60 9. Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen
10. Heckspoiler
11. Wärmeisolierte Transportbehälter
12. Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren
13. Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen
- 65 14. Abdeckgitter für Lüfteröffnungen
15. Formteile für Garten- und Gerätehäuser
16. Gehäuse für Gartengeräte.



Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

### Beispiele

#### Komponente A

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,255, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

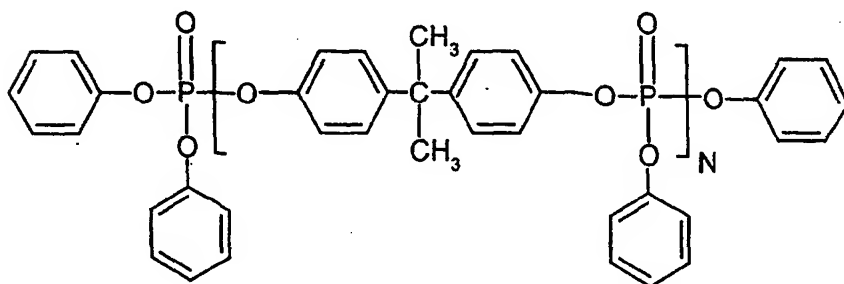
#### Komponente B

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73 : 27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$ ), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

#### Komponente C

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

#### Komponente D



D.1 N = 0,5  
D.2 N = 0,8  
D.3 N = 1,06  
D.4 N = 1,10  
D.5 N = 1,13  
D.6 N = 1,7

#### Komponente E

Teflon® 30 N der Firma DuPont, Wilmington, Delaware, U.S.A.

#### Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten mit den üblichen Verarbeitungshilfsmitteln erfolgt auf einem Doppelwellenextruder ZSK 32. Die Formkörper werden auf einer Spritzgußmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 an Stäben der Abmessung  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ .

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 an Stäben der Abmessung  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ .

Die Bestimmung der Fließnahtfestigkeit erfolgt nach DIN 53 453.

Die Bestimmung der Zugfestigkeit erfolgt nach ISO 527/DIN 53 457. Die Flammwidrigkeit wird nach UL94V bestimmt.

Tabelle 1

## Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

|    |                                |           |      |      |      |      |      |
|----|--------------------------------|-----------|------|------|------|------|------|
| 5  |                                | 1         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|    |                                | Vergleich |      |      |      |      |      |
| 10 | <b>Komponenten [Gew.-Tle.]</b> |           |      |      |      |      |      |
|    | A                              | 68,4      | 68,4 | 68,4 | 68,4 | 68,4 | 68,4 |
|    | B                              | 10,6      | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 10,6 |
| 15 | C                              | 9,3       | 9,3  | 9,3  | 9,3  | 9,3  | 9,3  |
|    | D.1 (Vergleich)                | 12,0      | -    | -    | -    | -    | -    |
| 20 | D.2                            | -         | 12,0 | -    | -    | -    | -    |
|    | D.3                            | -         | -    | 12,0 | -    | -    | -    |
|    | D.4                            | -         | -    | -    | 12,0 | -    | -    |
| 25 | D.5                            | -         | -    | -    | -    | 12,0 | -    |
|    | D.6                            | -         | -    | -    | -    | -    | 12,0 |
| 30 | E                              | 0,4       | 0,4  | 0,4  | 0,4  | 0,4  | 0,4  |
|    | PETS*                          | 0,4       | 0,4  | 0,4  | 0,4  | 0,4  | 0,4  |
| 35 |                                |           |      |      |      |      |      |
|    | <b>Eigenschaften</b>           |           |      |      |      |      |      |
|    | Vicat B 120 [°C]               | 93        | 98   | 102  | 103  | 104  | 106  |
| 40 | Zugfestigkeit                  |           |      |      |      |      |      |
|    | (N/mm <sup>2</sup> )           | 54,2      | 57,8 | 58,0 | 58,3 | 58,5 | 55,5 |
| 45 | UL 94 V 1,6 mm                 |           |      |      |      |      |      |
|    | Gesamtnachbrennzeit            | 21        | 28   | 36   | 36   | 38   | 65   |
|    | [s]                            |           |      |      |      |      |      |
| 50 | Bewertung                      | V-0       | V-0  | V-0  | V-0  | V-0  | V-1  |
|    | Fließnahtfestigkeit            |           |      |      |      |      |      |
| 55 | auf [kJ/m <sup>2</sup> ]       | 5,8       | 6,2  | 7,9  | 8,6  | 8,8  | 8,3  |

\* PETS = Pentaerythrittristearat

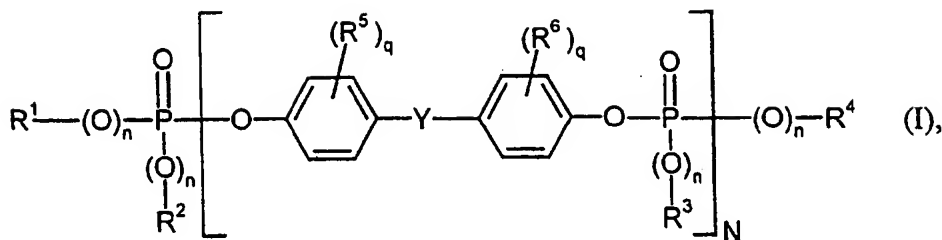
60 Aus der Tabelle 1 wird deutlich, daß nur die erfindungsgemäßen Formmassen eine optimale Eigenschaftskombination aus Wärmeformbeständigkeit, Zug-E-Modul, Fließverhalten und Flammenschutz aufweisen. Besitzen die als Flamm-  
schutzmittel eingesetzten Phosphate niedrigere Kondensationsgrade, so ist zwar Fließverhalten und Flammenschutz gün-  
stiger, Wärmeformbeständigkeit und Fließnahtfestigkeit erreichen jedoch nicht das für viele Anwendungen geforderte  
Niveau.

65

#### Patentansprüche

1. Mit Pfropfpolymerisat modifizierte thermoplastische Polycarbonat-Formmasse, enthaltend eine Phosphorver-

bindung der Formel (I)



worin

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$ , unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl oder  $C_7$ - $C_{12}$ -Aralkyl,

$n$  unabhängig voneinander 0 oder 1,

$q$  unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

$N$  0,6 bis 4 bedeuten,

$R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Halogen bedeuten,

$Y$   $C_1$ - $C_7$ -Alkyliden,  $C_1$ - $C_7$ -Alkylen,  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkylen,  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- oder -CO- bedeutet.

2. Formmasse gemäß Anspruch 1, enthaltend 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung (I) oder eine Mischung von Phosphor-Verbindungen (I).

3. Formmasse gemäß Anspruch 1, enthaltend 1 bis 18 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung (I) oder eine Mischung von Phosphor-Verbindungen (I).

4. Formmasse gemäß Anspruch 1, enthaltend 2 bis 16 Gew.-Teile Phosphor-Verbindung (I) oder eine Mischung von Phosphor-Verbindungen (I).

5. Formmasse nach Anspruch 1 bis 4, wobei  $N$  in Formel (I) 0,9 bis 2, 5 bedeutet.

6. Formmasse nach Anspruch 1 bis 4, wobei  $N$  in Formel (I) 1 bis 1, 15 bedeutet.

7. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pffropfpolymerisat.

8. Formmasse nach Anspruch 5, enthaltend 1 bis 40 Gew.-Teile Pffropfpolymerisat.

9. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend Pffropfpolymerisate aus 5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus

50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituiertem Styrol,  $C_1$ - $C_8$ -Alkylmethacrylat,  $C_1$ - $C_8$ -Alkylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril,  $C_1$ - $C_8$ -Alkylmethacrylat,  $C_1$ - $C_8$ -Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid,  $C_1$ - $C_4$ -alkyl- bzw. phenyl-N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen dieser Verbindungen auf

5 bis 95 Gew.-Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter  $-10^\circ\text{C}$ .

10. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend

A) 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyesterarbonat

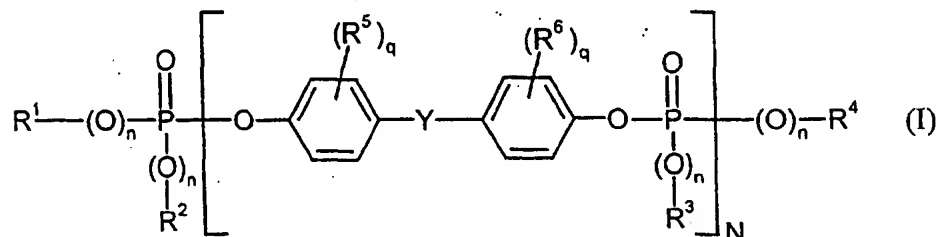
B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pffropfpolymerisat von

B.1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pffropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur  $< 10^\circ\text{C}$ ,

C) 0 bis 45 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

D) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen einer Phosphorverbindung der Formel (I)



E) 0 bis 3 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

11. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei  $Y$  in Formel (I) für Isopropyliden oder Methylen steht.

12. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend als Pffropfgrundlage B.2 einen Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk oder Mischungen davon.

13. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei sie mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten.

14. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.

15. Formkörper, erhältlich aus Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

- Leerseite -

*Loose Translation  
DZ 199,14,139*

**Flame resistant, impact-modified polycarbonate moulding compositions**

5 The present invention relates to flame resistant graft polymer-modified polycarbonate moulding compositions containing phosphate compounds, which compositions exhibit excellent flame retardancy, very good mechanical properties and elevated heat resistance.

10 Diphosphates are known as flame retardant additives. JP 59 202 240 describes the production of such a product from phosphorus oxychloride, diphenols such as hydroquinone or bisphenol A and monophenols such as phenol or cresol. These diphosphates may be used as flame retardants in polyamide or polycarbonate. However, this document makes no reference to improved heat resistance due to the addition of the oligomeric phosphate to polycarbonate moulding compositions.

15 EP-A 0 363 608 describes flame resistant polymer blends prepared from aromatic polycarbonate, copolymer or graft copolymer containing styrene together with oligomeric phosphates as flame retardant.

20 EP-A 0 767 204 describes flame resistant polyphenylene oxide (PPO) or polycarbonate mixtures which contain a mixture of oligophosphates (of the bisphenol A (BPA) oligophosphate type) and monophosphates as the flame retardant. Elevated flame retardant contents give rise to disadvantageous mechanical properties and reduced heat resistance.

25 EP-A 0 611 798 and WO 96/27600 describe moulding compositions which, in addition to polycarbonate, contain oligomeric, terminally alkylated phosphoric acid esters of the BPA type. Due to the alkylation, elevated contents are required in order to achieve effective flame retardancy, which is highly disadvantageous for many applicational properties (mechanical properties, heat resistance).

EP-A 0 754 531 describes reinforced PC/ABS moulding compositions which are suitable for precision components. Flame retardants which are used also include *inter alia* BPA type oligophosphates. The elevated filler contents have a highly disadvantageous effect on mechanical properties.

5

EP-A 771 851 describes moulding compositions which contain aromatic polycarbonate, graft polymer based on diene rubber/SAN copolymer, a phosphate and tetrafluoroethylene polymers, wherein the polycarbonate has differing molecular weights. Resistance to loss of impact strength, to heat and moisture is stated as the advantage.

10

EP-A 755 977 describes polymer blends prepared from aromatic polycarbonate, graft copolymer having a rubber content of <25% as well as oligomeric phosphates having an added content of <8% and an N value of  $N = 1-35$  as flame retardant additives.

15

This document makes no reference to processability at elevated filler contents nor to weld line strength. Disadvantages with regard to flame retardancy may also be expected due to the limitation of the content of phosphates.

20

EP-A 747 424 describes thermoplastic resins which contain phosphate compounds having a molecular weight of approx. 500 to 2000 and of phosphate compounds having a molecular weight of approx. 2300 to 11000 as the flame retardant, wherein numerous thermoplastic resins are listed. The elevated molecular weights of the phosphorus compounds distinctly impairs flow behaviour of the moulding compositions.

25

The object of the present invention is to provide flame retardant, graft polymer-modified PC moulding compositions, which are distinguished by very good mechanical properties, elevated heat resistance and a low burn time in fire behaviour, as a result of which these moulding compositions are suitable for the production of housing components of a complicated geometry.

30

It has now been found that graft polymer-modified polycarbonate moulding compositions which contain phosphorus compounds having a selected number of repeat units have the desired range of properties.

- 5     The present invention accordingly provides graft polymer-modified polycarbonate moulding compositions containing phosphorus compounds of the formula (I)

10

in which

15

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  are mutually independently  $C_1$ - $C_8$  alkyl, optionally substituted by halogen,  $C_5$ - $C_6$  cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$  aryl or  $C_7$ - $C_{12}$  aralkyl, each optionally substituted by halogen and/or alkyl,

20

$n$  are mutually independently 0 or 1,

$q$  are mutually independently 0, 1, 2, 3 or 4,

$N$  is 0.6 to 4, preferably 0.9 to 2.5, in particular 1 to 1.15,

25

$R^5$  and  $R^6$  mutually independently mean  $C_1$ - $C_4$  alkyl, preferably methyl, or halogen, preferably chlorine and/or bromine,

30

$Y$  means  $C_1$ - $C_7$  alkylidene,  $C_1$ - $C_7$  alkylene,  $C_5$ - $C_{12}$  cycloalkylene,  $C_5$ - $C_{12}$  cycloalkylidene, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- or -CO-.



The thermoplastic moulding compositions preferably contain 0.5 to 20, particularly preferably 1 to 18 and in particular 2 to 16 parts by weight of phosphorus compound (I) or a mixture of phosphorus compounds (I).

5 Preferred thermoplastic moulding compositions are those containing

A) 40 to 99, preferably 60 to 98.5 parts by weight of aromatic polycarbonate and/or polyester carbonate

10 B) 0.5 to 60, preferably 1 to 40, in particular 2 to 25 parts by weight of graft polymer of

B.1) 5 to 95, preferably 30 to 80 wt.% of one or more vinyl monomers on

15 B.2) 95 to 5, preferably 20 to 70 wt.% of one or more grafting backbones having a glass transition temperature of  $<10^{\circ}\text{C}$ , preferably of  $<0^{\circ}\text{C}$ , particularly preferably of  $<-20^{\circ}\text{C}$ ,

20 C) 0 to 45, preferably 0 to 30, particularly preferably 2 to 25 parts by weight of at least one thermoplastic polymer selected from the group comprising vinyl (co)polymers and polyalkylene terephthalates,

25 D) 0.5 to 20 parts by weight, preferably 1 to 18 parts by weight, particularly preferably 2 to 16 parts by weight of a phosphorus compound of the formula (I)

in which  $R^1$  to  $R^6$ , Y, n, N and q have the above-stated meaning,

- 5 E) 0 to 3, preferably 0.05 to 2, particularly preferably 0.1 to 0.8 parts by weight of fluorinated polyolefin.

**Component A**

- 10 Component A aromatic polycarbonates and/or aromatic polyester carbonates which are suitable according to the invention are known from the literature or may be produced using processes known from the literature (*c.f.* in relation to the production of aromatic polycarbonates, for example Schnell, *Chemistry & Physics of Polycarbonates*, Interscience Publishers, 1964 and DE-AS 1 495 626, DE-OS  
15 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; in relation to the production of polyester carbonates for example DE-OS 3 077 934).

- 20 Aromatic polycarbonates are produced for example by reacting diphenols with carbonic acid halides, preferably phosgene, and/or with aromatic dicarboxylic acid dihalides, preferably benzenedicarboxylic acid dihalides, by the phase interface process, optionally using chain terminators, for example monophenols, and optionally using trifunctional or greater than trifunctional branching agents, for example triphenols or tetraphenols.

- 25 Diphenols for the production of the aromatic polycarbonates and/or aromatic polyester carbonates are preferably those of the formula (III)

wherein

5       A       means a single bond, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkylene, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> alkylidene, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>  
cycloalkylidene, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> arylene, onto which  
further aromatic rings optionally containing heteroatoms may be fused,

or a residue of the formula (IV) or (V)

10

15

20       B       in each case is C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl, preferably methyl, halogen, preferably chlorine  
and/or bromine

x       in each case mutually independently is 0, 1 or 2,

25       p       is 1 or 0 and

R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> mutually independently, individually selectably for each X<sup>1</sup>, mean  
hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, preferably hydrogen, methyl or ethyl,

30       X<sup>1</sup>       means carbon and

m means an integer from 4 to 7, preferably 4 or 5, providing that R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> are simultaneously alkyl on at least one atom X<sup>1</sup>.

5 Preferred diphenols are hydroquinone, resorcinol, dihydroxydiphenols, bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkanes, bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkanes, bis-(hydroxyphenyl) ethers, bis-(hydroxyphenyl) sulfoxides, bis-(hydroxyphenyl) ketones, bis-(hydroxyphenyl) sulfones and  $\alpha,\alpha$ -bis-(hydroxyphenyl)diisopropylbenzenes together with the ring-brominated and/or ring-chlorinated derivatives thereof.

10 Particularly preferred diphenols are 4,4'-dihydroxydiphenyl, bisphenol A, 2,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone together with the di- and tetrabrominated or chlorinated derivatives thereof, such as for example 2,2-bis-(3-chloro-4-hydroxyphenyl)propane,  
15 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane or 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane.

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A) is particularly preferred.

20 The diphenols may be used individually or as any desired mixtures.

The diphenols are known from the literature or are obtainable using processes known from the literature.

25 Chain terminators suitable for the production of the thermoplastic, aromatic polycarbonates are, for example, phenol, p-chlorophenol, p-tert.-butylphenol or 2,4,6-tribromophenol, as well as long-chain alkylphenols, such as 4-(1,3-tetramethylbutyl)phenol according to DE-OS 2 842 005 or monoalkylphenol or dialkylphenols having a total of 8 to 20 C atoms in the alkyl substituents, such as  
30 3,5-di-tert.-butylphenol, p-iso-octylphenol, p-tert.-octylphenol, p-dodecylphenol and 2-(3,5-dimethylheptyl)phenol and 4-(3,5-dimethylheptyl)phenol. The quantity of

chain terminators to be used is generally between 0.5 mol% and 10 mol%, relative to the sum of moles of the diphenols used in each case.

5 The thermoplastic, aromatic polycarbonates have weight average molecular weights ( $\overline{M}_w$ , measured for example by ultracentrifugation or light scattering) of 10000 to 200000, preferably of 20000 to 80000.

10 The thermoplastic, aromatic polycarbonates may be branched in a known manner, preferably by incorporating 0.05 to 2.0 mol%, relative to the sum of diphenols used, of trifunctional or greater than trifunctional compounds, for example those having three and more than three phenolic groups.

15 Both homopolycarbonates and copolycarbonates are suitable. Component A) copolycarbonates according to the invention may be produced by also using 1 to 25 wt.%, preferably 2.5 to 25 wt.% (relative to the total quantity of diphenols to be used) of polydiorganosiloxanes having hydroxy-aryloxy end groups. These are known (*c.f.* for example US patent 3 419 634) or may be produced using processes known from the literature. The production of copolycarbonates containing polydiorganosiloxanes is described, for example, in DE-OS 3 334 782.

20 Preferred polycarbonates, apart from bisphenol A homopolycarbonates, are copolycarbonates of bisphenol A with up to 15 mol%, relative to the sum of moles of diphenols, of other diphenols mentioned as preferred or particularly preferred, in particular 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane.

25 Aromatic dicarboxylic acid dihalides for the production of aromatic polyester carbonates are preferably the diacid dichlorides of isophthalic acid, terephthalic acid, diphenyl ether 4,4'-dicarboxylic acid and 2,6-naphthalenedicarboxylic acid.

30

Mixtures of the diacid dichlorides of isophthalic acid and terephthalic acid in a ratio of between 1:20 and 20:1 are particularly preferred.

5 A carbonic acid halide, preferably phosgene, is additionally used as a difunctional acid derivative in the production of polyester carbonates.

Chain terminators which may be considered for the production of the aromatic polyester carbonates are, apart from the above-mentioned monophenols, also the chlorocarbonic acid esters thereof and the acid chlorides of aromatic monocarboxylic  
10 acids, which may optionally be substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> alkyl groups or by halogen atoms, together with aliphatic C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> monocarboxylic acid chlorides.

The quantity of chain terminators is in each case 0.1 to 10 mol%, relative, in the case of phenolic chain terminators, to the number of moles of diphenols and, in the case  
15 of monocarboxylic acid chloride chain terminators, to the number of moles of dicarboxylic acid dichlorides.

The aromatic polyester carbonates may also contain incorporated aromatic hydroxycarboxylic acids.

20

The aromatic polyester carbonates may be both linear and branched in a known manner (*c.f.* in this connection also DE-OS 2 940 024 and DE-OS 3 007 934).

Branching agents which may be used are, for example, tri- or polyfunctional  
25 carboxylic acid chlorides, such as trimesic acid trichloride, cyanuric acid trichloride, 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid tetrachloride, 1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic acid tetrachloride or pyromellitic acid tetrachloride, in quantities of 0.01 to 1.0 mol% (relative to dicarboxylic acid dichlorides used) or tri- or polyfunctional phenols, such as phloroglucinol, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxy-  
30 phenyl)-2-heptene, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)heptane, 1,3,5-tri-(4-hydroxyphenyl)benzene, 1,1,1-tri-(4-hydroxyphenyl)ethane, tri-(4-hydroxy-

phenyl)phenylmethane, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexyl]propane, 2,4-bis(4-hydroxyphenylisopropyl)phenol, tetra-(4-hydroxyphenyl)methane, 2,6-bis-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenol, 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)propane, tetra-(4-[4-hydroxyphenylisopropyl]phenoxy)methane, 1,4-bis[4,4'-dihydroxytriphenyl)methyl]benzene, in quantities of 0.01 to 1.0 mol%, relative to diphenols used. Phenolic branching agents may be introduced initially with the diphenols, acid chloride branching agents may be introduced together with the acid dichlorides.

The proportion of carbonate structural units in the thermoplastic, aromatic polyester carbonates may be varied at will. The proportion of carbonate groups is preferably up to 100 mol%, in particular up to 80 mol%, particularly preferably up to 50 mol%, relative to the sum of ester groups and carbonate groups. Both the ester and carbonate fractions of the aromatic polyester carbonates may be present in the form of blocks or randomly distributed in the polycondensation product.

The relative solution viscosity ( $\eta_{rel}$ ) of the aromatic polycarbonates and polyester carbonates is in the range from 1.18 to 1.4, preferably from 1.22 to 1.3 (measured on solutions of 0.5 g of polycarbonate or polyester carbonate in 100 ml of methylene chloride solution at 25°C).

The thermoplastic, aromatic polycarbonates and polyester carbonates may be used alone or as any desired mixture with each other.

## **Component B**

Component B comprises one or more graft polymers of

B.1 5 to 95, preferably 30 to 80 wt.%, of at least one vinyl monomer on



B.2 95 to 5, preferably 70 to 20 wt.%, of one or more grafting backbones having glass transition temperatures of  $<10^{\circ}\text{C}$ , preferably of  $<0^{\circ}\text{C}$ , particularly preferably of  $<-20^{\circ}\text{C}$ .

5 The grafting backbone B.2 generally has an average particle size ( $d_{50}$  value) of 0.05 to 5  $\mu\text{m}$ , preferably of 0.10 to 0.6  $\mu\text{m}$ , particularly preferably of 0.1 to 0.5  $\mu\text{m}$ , very particularly preferably of 0.20 to 0.40  $\mu\text{m}$ .

Monomers B.1 are preferably mixtures of

10

B.1.1 50 to 99 parts by weight of vinyl aromatics and/or ring-substituted vinyl aromatics (such as for example styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, p-methylstyrene, p-chlorostyrene) and/or (meth)acrylic acid ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ )-alkyl esters (such as for example methyl methacrylate, ethyl methacrylate) and

15

B.1.2 1 to 50 parts by weight of vinyl cyanides (unsaturated nitriles such as acrylonitrile and methacrylonitrile) and/or (meth)acrylic acid ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ )-alkyl esters (such as for example methyl methacrylate, n-butyl acrylate, t.-butyl acrylate) and/or derivatives (such as anhydrides and imides) of unsaturated

20

carboxylic acids (for example maleic anhydride and N-phenylmaleimide).

Preferred monomers B.1.1 are selected from among at least one of the monomers styrene,  $\alpha$ -methylstyrene and methyl methacrylate, preferred monomers B.1.2 are selected from among at least one of the monomers acrylonitrile, maleic anhydride

25

and methyl methacrylate.

Particularly preferred monomers are B.1.1 styrene and B.1.2 acrylonitrile.

Grafting backbones B.2 suitable for the graft polymers B are for example diene

30

rubbers, EP(D)M rubbers, *i.e.* those based on ethylene/propylene, and optionally

diene, acrylate, polyurethane, silicone, chloroprene and ethylene/vinyl acetate rubbers.

5 Preferred grafting backbones B.2 are diene rubbers (for example based on butadiene, isoprene *etc.*) or mixtures of diene rubbers or copolymers of diene rubbers or mixtures thereof with further copolymerisable monomers (for example according to B.1.1 and B.1.2), providing that the glass transition temperature of component B.2 is <10°C, preferably <0°C, particularly preferably <-10°C.

10 Pure polybutadiene rubber is particularly preferred.

Particularly preferred polymers B are, for example, ABS polymers (emulsion, bulk and suspension ABS), as are described for example in DE-OS 2 035 390 (= US patent 3 644 574) or in DE-OS 2 248 242 (= GB patent 1 409 275) or in Ullmann,  
15 *Enzyklopädie der Technischen Chemie*, volume 19 (1980), pp. 280 *et seq.*. The gel content of the grafting backbone B.2 is at least 30 wt.%, preferably at least 40 wt.% (measured in toluene).

The graft copolymers B are produced by free-radical polymerisation, for example by  
20 emulsion, suspension, solution or bulk polymerisation, preferably by emulsion polymerisation or bulk polymerisation.

Particularly suitable graft rubbers are also ABS polymers which are produced by redox initiation using an initiator system comprising organic hydroperoxide, cumene hydroperoxide or t.-butyl hydroperoxide and ascorbic acid according to US patent  
25 4 937 285.

Since, as is known, the graft monomers are not necessarily grafted in their entirety onto the grafting backbone during the grafting reaction, graft polymers B are also  
30 taken according to the invention to include those products which are obtained by

(co)polymerisation of the graft monomers in the presence of the grafting backbone and are also isolated during working up.

5        Suitable polymer B acrylate rubbers B.2 are preferably polymers prepared from acrylic acid alkyl esters, optionally with up to 40 wt.%, relative to B.2, of other polymerisable, ethylenically unsaturated monomers. Preferred polymerisable acrylic acid esters include C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl esters, for example methyl, ethyl, butyl, n-octyl and 2-ethylhexyl esters; haloalkyl esters, preferably halo-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl esters, such as chloroethyl acrylate and mixtures of these monomers.

10

Monomers having more than one polymerisable double bond may also be copolymerised for crosslinking purposes. Preferred examples of crosslinking monomers are esters of unsaturated monocarboxylic acids having 3 to 8 C atoms and unsaturated monohydric alcohols having 3 to 12 C atoms, or saturated polyols  
15        having 2 to 4 OH groups and 2 to 20 C atoms, such as for example ethylene glycol dimethacrylate, allyl methacrylate; polyunsaturated heterocyclic compounds, such as for example trivinyl and triallyl cyanurate; polyfunctional vinyl compounds, such as di- and trivinylbenzenes; as well as triallyl phosphate and diallyl phthalate.

20        Preferred crosslinking monomers are allyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, diallyl phthalate and heterocyclic compounds having at least three ethylenically unsaturated groups.

25        Particularly preferred crosslinking monomers are the cyclic monomers triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, triacryloylhexahydro-s-triazine, triallylbenzenes. The quantity of crosslinking monomers is preferably 0.02 to 5, preferably 0.05 to 2 wt.%, relative to the grafting backbone B.2.

30        It is advantageous to limit the quantity of cyclic crosslinking monomers having at least three ethylenically unsaturated groups to below 1 wt.% of the grafting backbone B.2.

Preferred "other" polymerisable, ethylenically unsaturated monomers which, in addition to the acrylic acid esters, may optionally be used to produce the grafting backbone B.2 are, for example, acrylonitrile, styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, acrylamides, vinyl C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl ethers, methyl methacrylate, butadiene. Preferred acrylate rubbers as the grafting backbone B.2 are emulsion polymers having a gel content of at least 60 wt.%. 5

Further suitable grafting backbones B.2 are silicone rubbers having active grafting sites, as are described in DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 and DE-OS 3 631 539. 10

The gel content of the grafting backbone B.2 is determined in a suitable solvent at 25°C (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, *Polymeranalytik I & II*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977). 15

The average particle size  $d_{50}$  is the diameter both above and below which 50 wt.% of the particles lie. This value may be measured by ultracentrifugation (W. Scholtan, H. Lange, *Kolloid Z. und Z. Polymere*, 250 (1972), 782-1796). 20

### **Component C**

Component C comprises one or more thermoplastic vinyl (co)polymers C.1. and/or polyalkylene terephthalates C.2. 25

Suitable vinyl (co)polymers C.1 are polymers of at least one monomer from the group of vinyl aromatics, vinyl cyanides (unsaturated nitriles), (meth)acrylic acid (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alkyl esters, unsaturated carboxylic acids as well as derivatives (such as anhydrides and imides) of unsaturated carboxylic acids. Particularly suitable (co)polymers are those prepared from 30

- 5 C.1.1 50 to 99, preferably 60 to 80 parts by weight of vinyl aromatics and/or ring-substituted vinyl aromatics (such as for example styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, p-methylstyrene, p-chlorostyrene) and/or (meth)acrylic acid (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alkyl esters (such as for example methyl methacrylate, ethyl methacrylate) and
- 10 C.1.2 1 to 50, preferably 20 to 40 parts by weight of vinyl cyanides (unsaturated nitriles) such as acrylonitrile and methacrylonitrile and/or (meth)acrylic acid (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alkyl esters (such as for example methyl methacrylate, n-butyl acrylate, t.-butyl acrylate) and/or unsaturated carboxylic acids (such as maleic acid) and/or derivatives (such as anhydrides and imides) of unsaturated carboxylic acids (for example maleic anhydride and N-phenylmaleimide).

The (co)polymers C.1 are resinous, thermoplastic and rubber-free.

- 15 The copolymer of C.1.1 styrene and C.1.2 acrylonitrile is particularly preferred.

20 The (co)polymers C.1 are known and may be produced by free-radical polymerisation, in particular by emulsion, suspension, solution or bulk polymerisation. The (co)polymers preferably have molecular weights  $\overline{M}_w$  (weight average, determined by light scattering or sedimentation) of between 15000 and 200000.

25 The component C.2 polyalkylene terephthalates are reaction products of aromatic dicarboxylic acids or the reactive derivatives thereof, such as dimethyl esters or anhydrides, and aliphatic, cycloaliphatic or araliphatic diols, together with mixtures of these reaction products.

30 Preferred polyalkylene terephthalates contain at least 80 wt.%, preferably at least 90 wt.%, relative to the dicarboxylic acid component, of terephthalic acid residues and at least 80 wt.%, preferably at least 90 mol%, relative to the diol component, of ethylene glycol and/or 1,4-butanediol residues.

In addition to terephthalic acid residues, the preferred polyalkylene terephthalates may contain up to 20 mol%, preferably up to 10 mol%, of residues of other aromatic or cycloaliphatic dicarboxylic acids having 8 to 14 C atoms or aliphatic dicarboxylic acids having 4 to 12 C atoms, such as for example residues of phthalic acid, isophthalic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 4,4'-diphenyldicarboxylic acid, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, azelaic acid, cyclohexanediacetic acid.

In addition to ethylene glycol or 1,4-butanediol residues, the preferred polyalkylene terephthalates may contain up to 20 mol%, preferably up to 10 mol%, of other aliphatic diols having 3 to 12 C atoms or cycloaliphatic diols having 6 to 21 C atoms, for example residues of 1,3-propanediol, 2-ethyl-1,3-propanediol, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, 3-ethyl-2,4-pentanediol, 2-methyl-2,4-pentanediol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, 2-ethyl-1,3-hexanediol, 2,2-diethyl-1,3-propanediol, 2,5-hexanediol, 1,4-di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)benzene, 2,2-bis-(4-hydroxycyclohexyl)propane, 2,4-dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutane, 2,2-bis-(4- $\beta$ -hydroxyethoxyphenyl)propane and 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)propane (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

The polyalkylene terephthalates may be branched by incorporating relatively small quantities of tri- or tetrahydric alcohols or tri- or tetrabasic carboxylic acids, for example according to DE-OS 1 900 270 and US-PS 3 692 744. Examples of further preferred branching agents are trimesic acid, trimellitic acid, trimethylolethane and trimethylolpropane and pentaerythritol.

Particularly preferred polyalkylene terephthalates are those solely produced from terephthalic acid and the reactive derivatives thereof (for example the dialkyl esters thereof) and ethylene glycol and/or 1,4-butanediol, and mixtures of these polyalkylene terephthalates.

Mixtures of polyalkylene terephthalates contain 1 to 50 wt.%, preferably 1 to 30 wt.%, of polyethylene terephthalate and 50 to 99 wt.%, preferably 70 to 99 wt.%, of polybutylene terephthalate.

- 5 The preferably used polyalkylene terephthalates generally have an intrinsic viscosity of 0.4 to 1.5 dl/g, preferably of 0.5 to 1.2 dl/g, measured in phenol/o-dichlorobenzene (1:1 parts by weight) at 25°C in a Ubbelohde viscosimeter.

10 The polyalkylene terephthalates may be produced using known methods (*c.f.* for example *Kunststoff-Handbuch*, volume VIII, pp. 695 *et seq.*, Carl Hanser Verlag, Munich 1973).

#### **Component D**

- 15 The moulding compositions according to the invention contain phosphorus compounds according to formula (I) as flame retardants,

20

- 25 in which the residues have the above-stated meanings.

The component D phosphorus compounds which are suitable according to the invention are generally known (*c.f.* for example *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, volume 18, pp. 301 *et seq.*, 1979; Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, volume 12/1, page 43; Beilstein, volume 6, page 177).

30



Preferred substituents  $R^1$  to  $R^4$  comprise methyl, butyl, octyl, chloroethyl, 2-chloropropyl, 2,3-dibromopropyl, phenyl, cresyl, cumyl, naphthyl, chlorophenyl, bromophenyl, pentachlorophenyl and pentabromophenyl. Methyl, ethyl, butyl, phenyl and naphthyl are particularly preferred.

5

The aromatic groups  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  may be substituted with halogen and/or  $C_1$ - $C_4$  alkyl. Particularly preferred aryl residues are cresyl, phenyl, xylenyl, propylphenyl or butylphenyl as well as the brominated and chlorinated derivatives thereof.

10

$R^5$  and  $R^6$  mutually independently preferably mean methyl or bromine.

Y preferably denotes  $C_1$ - $C_7$  alkylene, in particular isopropylidene or methylene, most particularly preferably isopropylidene.

15

n in the formula (I) may mutually independently be 0 or 1, n preferably equals 1.

q may be 0, 1, 2, 3 or 4, q is preferably 0, 1 or 2.

N may assume values of 0.5 to 4, preferably of 0.9 to 2.5, in particular of 1 to 1.15.

20

Mixtures of various phosphates may also be used as component D according to the invention. In this case, N has an average value. Monophosphorus compounds ( $N = 0$ ) may also be present in this mixture.

25

The average N values may be determined by using suitable methods (gas chromatography (GC), high pressure liquid chromatography (HPLC), gel permeation chromatography (GPC)) to determine the composition of the phosphate mixture (molecular weight distribution) and calculating therefrom the average values for N.

### **Component E**

Fluorinated polyolefins may be added as a further component.

- 5 The fluorinated polyolefins E are of a high molecular weight and have glass transition temperatures of above  $-30^{\circ}\text{C}$ , generally of above  $100^{\circ}\text{C}$ , fluorine contents preferably of 65 to 76, in particular of 70 to 76 wt.%, average particle diameters  $d_{50}$  of 0.05 to 1000, preferably of 0.08 to 20  $\mu\text{m}$ . The fluorinated polyolefins E generally have a density of 1.2 to 2.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Preferred fluorinated polyolefins E are polytetra-
- 10 fluoroethylene, polyvinylidene fluoride, tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene and ethylene/tetrafluoroethylene copolymers. The fluorinated polyolefins are known (*c.f.* *Vinyl & Related Polymers* by Schildknecht, John Wiley & Sons Inc., New York, 1962, pp. 484-494; *Fluoropolymers* by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Inc., New York, volume 13, 1970, pp. 623-654; *Modern Plastics Encyclopedia*, 1970-1971, volume 47, no. 10 A, October 1970, McGraw-Hill Inc., New York, pp. 134 and 774; *Modern Plastics Encyclopedia*, 1975-1976, October 1975, volume 52, no. 10A, McGraw-Hill Inc., New York, pp. 27, 28 and 472 and US patents 3 671 487, 3 723 373 and 3 838 092).
- 15
- 20 They may be produced using known processes, thus for example by polymerising tetrafluoroethylene in an aqueous medium with a free-radical forming catalyst, for example sodium, potassium or ammonium peroxydisulfate, at pressures of 7 to 71  $\text{kg}/\text{cm}^2$  and at temperatures of 0 to  $200^{\circ}\text{C}$ , preferably at temperatures of 20 to  $100^{\circ}\text{C}$ . (*c.f.* for example US patent 2 393 967 for further details). Depending upon
- 25 the form in which they are used, the density of these materials may be between 1.2 and 2.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ , the average particle size between 0.5 and 1000  $\mu\text{m}$ .

- Polyolefins E preferred according to the invention are tetrafluoroethylene polymers having average particle diameters of 0.05 to 20  $\mu\text{m}$ , preferably of 0.08 to 10  $\mu\text{m}$ , and
- 30 a density of 1.2 to 1.9  $\text{g}/\text{cm}^3$ , and are preferably used in the form of a coagulated mixture of emulsions of the tetrafluoroethylene polymers E with emulsions of the

graft polymers B. Suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions are conventional commercial products and are offered for sale, for example, by DuPont as Teflon® 30 N.

5        Suitable fluorinated polyolefins E usable in powder form are tetrafluoroethylene polymers having average particle diameters of 100 to 1000  $\mu\text{m}$  and densities of 2.0  $\text{g/cm}^3$  to 2.3  $\text{g/cm}^3$  and are offered for sale by the companies DuPont as Teflon and Dyneon GmbH (Burgkirchen, Germany) under the commercial name Hostaflon® PTFE.

10

The moulding compositions according to the invention may contain at least one of the conventional additives, such as lubricants and mould release agents, for example pentaerythritol tetrastearate, nucleating agents, anti-static agents, stabilisers, fillers and reinforcing materials as well as dyes and pigments.

15

The filled or reinforced moulding compositions may contain up to 60, preferably 10 to 40 wt.%, relative to the filled or reinforced moulding composition, of fillers and/or reinforcing materials. Preferred reinforcing materials are glass fibres. Preferred fillers, which may also have a reinforcing action, are glass beads, mica, silicates, quartz, talcum, titanium dioxide, wollastonite.

20

The moulding compositions according to the invention may contain up to 35 wt.%, relative to the overall moulding composition, of a further, optionally synergistic flame retardant. Examples of further flame retardants which may be mentioned are  
25        organic halogen compounds, such as decabromobisphenyl ether, tetrabromobisphenol, inorganic halogen compounds such as ammonium bromide, nitrogen compounds, such as melamine, melamine/formaldehyde resins, inorganic hydroxide compounds, such as Mg, Al hydroxide, inorganic compounds such as antimony oxides, barium metaborate, hydroxoantimonate, zirconium oxide,  
30        zirconium hydroxide, molybdenum oxide, ammonium molybdate, zinc borate, ammonium borate, barium metaborate, talcum, silicate, silicon oxide and tin oxide,

as well as siloxane compounds. Monophosphate compounds, oligomeric phosphate compounds or mixtures thereof may additionally be used as flame retardants. Such phosphorus compounds are described in EP-A 363 608, EP-A 345 522 and DE-OS 197 21 628.

5

The moulding compositions according to the invention containing components A to E and optionally further known additives such as stabilisers, dyes, pigments, lubricants and mould release agents, nucleating agents, as well as antistatic agents, fillers and reinforcing materials are produced by mixing the particular constituents in a known manner and melt-compounding and melt-extruding them at temperatures of 200°C to 300°C in conventional units such as internal kneaders, extruders and twin-screw extruders, wherein component E is preferably used in the form of the above-mentioned coagulated mixture.

10

15 The individual constituents may be mixed in a known manner both in succession and simultaneously and both at approx. 20°C (room temperature) and at a higher temperature.

The present invention accordingly also provides a process for the production of the moulding compositions.

20

By virtue of their excellent flame retardancy, in particular short burn time, and good mechanical properties and elevated heat resistance, the thermoplastic moulding compositions according to the invention are suitable for the production of mouldings of any kind, in particular those subject to stringent requirements with regard to mechanical properties.

25

The moulding compositions of the present invention may be used for the production of mouldings of any kind. Mouldings may in particular be produced by injection moulding. Examples of mouldings which may be produced are: casings of all kinds, for example for domestic appliances such as juice extractors, coffee machines, food

30

mixers, for office equipment, such as monitors, printers, copiers or cladding sheet for the building sector and automotive components. They may also be used in electrical engineering applications as they have very good electrical properties.

5 The moulding compositions according to the invention may furthermore, for example, be used to produce the following mouldings or shaped articles:

1. Interior trim for rail vehicles
2. Hub-caps
- 10 3. Casings for electrical devices containing small transformers
4. Casings for information dissemination and transmission devices
5. Casings and cladding for medical purposes
6. Massage devices and casings therefor
7. Toy vehicles for children
- 15 8. Sheet wall elements
9. Casings for safety equipment
10. Hatchback spoilers
11. Thermally insulated transport containers
12. Apparatus for keeping or caring for small animals
- 20 13. Mouldings for sanitary and bathroom installations
14. Cover grilles for ventilation openings
15. Mouldings for summer houses and sheds
16. Casings for garden appliances.

25 Another processing method is the production of mouldings by thermoforming of previously produced sheet or film.

The present invention accordingly also provides the use of the moulding compositions according to the invention for the production of mouldings of all  
30 kinds, preferably those stated above, and the mouldings made from the moulding compositions according to the invention.

## **Examples**

### **Component A**

- 5      Bisphenol A based polycarbonate having a relative solution viscosity of 1.255, measured in methylene chloride at 25°C and a concentration of 0.5 g/100 ml.

### **Component B**

- 10      Graft polymer of 40 parts by weight of styrene and acrylonitrile in a 73:27 ratio on 60 parts by weight of particulate crosslinked polybutadiene rubber (average particle diameter  $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$ ), produced by emulsion polymerisation using a redox initiator prepared from t.-butyl hydroperoxide and ascorbic acid.

- 15      B.2:    Silicone graft rubber

1.      Production of the silicone rubber emulsion

- 20      38.4 parts by weight of octamethylcyclotetrasiloxane, 1.2 parts by weight of tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxane and 1 part by weight of mercaptopropylmethyldimethoxysilane are stirred together. 0.5 parts by weight of dodecylbenzenesulfonic acid are added, then 58.4 parts by water are added within 1 hour. Stirring is vigorous during this operation. The pre-emulsion is homogenised twice at 200 bar using a high pressure emulsifying machine. A
- 25      further 0.5 parts by weight of dodecylbenzenesulfonic acid are added. The emulsion is stirred for 2 hours at 85°C and then for 36 hours at 20°C. Neutralisation is performed with 5n NaOH. A stable emulsion is obtained with a solids content of approx. 36 wt.%. The polymer has a gel content of 82 wt.%, measured in toluene; the average particle diameter  $d_{50}$  is 300 nm.

## 2. Production of the grafted silicone rubber

The following are initially introduced into a reactor:

5           2107 parts by weight of latex according to 1) and  
          1073 parts by weight of water.

          After initiation with a solution of 7.5 parts by weight of potassium peroxy-  
          disulfate in 195 parts by weight of water at 65°C, the following solutions are  
10       in each case uniformly apportioned within 4 hours to produce a graft rubber:

          Solution 1:   540 parts by weight of styrene and  
                          210 parts by weight of acrylonitrile;

15       Solution 2:   375 parts by weight of water and  
                          15 parts by weight of C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-alkylsulfonic acid sodium salt.

          Polymerisation is then taken to completion within 6 hours at 65°C. A latex is  
          obtained with a solids content of approx. 33 wt.%.  
20

          After coagulation with an aqueous magnesium chloride/acetic acid solution,  
          filtration and vacuum drying, the graft polymers are obtained in the form of  
          white powders.

### 25       B.3   Acrylate graft rubber

          Graft polymer of 40 parts by weight of a copolymer of styrene and  
          acrylonitrile in a ratio of 72:28 on 60 parts by weight of particulate,  
          crosslinked polyacrylate rubber (average particle size  $d_{50} = 0.5 \mu\text{m}$ ) produced  
          by emulsion polymerisation.  
30



B.4: EPDM graft rubber

Graft polymer of 50 parts by weight of a copolymer of styrene and acrylonitrile in a ratio of 72:28 on 50 parts by weight of crosslinked EPDM rubber from Uniroyal Chemical Company, trade name Royaltuf 372 P20.

5

**Component C**

Styrene/acrylonitrile copolymer having a styrene:acrylonitrile ratio of 72:28 and an intrinsic viscosity of 0.55 dl/g (measured in dimethylformamide at 20°C).

10

**Component D**

15

|    |     |          |
|----|-----|----------|
| 20 | D.1 | N = 0.5  |
|    | D.2 | N = 0.8  |
|    | D.3 | N = 1.06 |
|    | D.4 | N = 1.10 |
|    | D.5 | N = 1.13 |
| 25 | D.6 | N = 1.7  |

The average N value was determined by firstly determining the proportions of the monomeric and oligomeric phosphates by HPLC measurements:

Column type: LiChrosorp RP-8

30 Eluent in the gradient:

Acetonitrile:water 50:50 to 100:0

Concentration 50 mg/ml

5 The number-weighted averages are then determined in known manner from the proportions of the individual constituent mono- and oligophosphates.

### **Component E**

10 Teflon® 30N from DuPont, Wilmington, Delaware, USA.

### **Production and testing of the moulding compositions according to the invention**

15 The components are mixed with conventional processing auxiliaries in a ZSK 32 twin screw extruder. The mouldings are produced at 260°C on an Arburg model 270 E injection moulding machine.

The Vicat B softening point is determined to DIN 53 460 on bars of dimensions 80 × 10 × 4 mm.

20 Weld line strength is determined to DIN 53 453

Tensile strength is determined to ISO 527/DIN 53 457.

25 Flame retardancy is determined to UL 94V.

**Table 1**

**Composition and properties of moulding compositions**

|  | 1.<br>Comp. | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|--|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>Components [parts by weight]</b>        |             |      |      |      |      |      |      |      |      |
| A  | 68.4        | 68.4 | 68.4 | 68.4 | 68.4 | 68.4 | 68.4 | 68.4 | 68.4 |
| B.1  | 10.6        | 10.6 | 10.6 | 10.6 | 10.6 | 10.6 |      |      |      |
| B.2  | 10.6        |      |      |      |      |      | 10.6 |      |      |
| B.3  | 10.6        |      |      |      |      |      |      | 10.6 |      |
| B.4  | 10.6        |      |      |      |      |      |      |      | 10.6 |
| C  | 9.3         | 9.3  | 9.3  | 9.3  | 9.3  | 9.3  | 9.3  | 9.3  | 9.3  |
| D.1 (comp.)                                | 12.0        | -    | -    | -    | -    | -    |      |      |      |
| D.2  | -           | 12.0 | -    | -    | -    | -    |      |      |      |
| D.3  | -           | -    | 12.0 | -    | -    | -    | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| D.4  | -           | -    | -    | 12.0 | -    | -    |      |      |      |
| D.5  | -           | -    | -    | -    | 12.0 | -    |      |      |      |
| D.6  | -           | -    | -    | -    | -    | 12.0 |      |      |      |
| E  | 0.4         | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  |
| PETS*                                      | 0.4         | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  |
|  |             |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <b>Properties</b>                          |             |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Vicat B 120 [°C]                           | 93          | 98   | 102  | 103  | 104  | 106  | 102  | 103  | 103  |
| Tensile strength [N/mm <sup>2</sup> ]      | 54.2        | 57.8 | 58.0 | 58.3 | 58.5 | 55.5 | 57.5 | 58.7 | 58.3 |
| UL 94 V 1.6 mm                             |             |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Total burn time [s]                        | 21          | 28   | 36   | 36   | 38   | 65   | 20   | 35   | 38   |
| Rating                                     | V-0         | V-0  | V-0  | V-0  | V-0  | V-1  | V-0  | V-0  | V-0  |
| Weld line strength on [kJ/m <sup>2</sup> ] | 5.8         | 6.2  | 7.9  | 8.6  | 8.8  | 8.3  | 7.3  | 9.4  | 9.0  |

\* PETS = pentaerythritol tetrastearate

5

It is evident from Table 1 that only the moulding compositions according to the invention exhibit an optimal combination of heat resistance, tensile modulus of elasticity, flow behaviour and flame retardancy. If the phosphates used as flame retardants have lower degrees of condensation, while flow behaviour and flame

retardancy are indeed more favourable, heat resistance and weld line strength do not achieve the level required for many applications.

**Patent Claims**

1. Graft polymer-modified thermoplastic polycarbonate moulding compositions containing phosphorus compounds of the formula (I)

5

10

in which

15  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  are mutually independently  $C_1$ - $C_8$  alkyl, optionally substituted by halogen,  $C_5$ - $C_6$  cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{10}$  aryl or  $C_7$ - $C_{12}$  aralkyl, each optionally substituted by halogen and/or alkyl,

n mutually independently mean 0 or 1,

20 q mutually independently mean 0, 1, 2, 3 or 4,

N means 0.6 to 4,

25  $R^5$  and  $R^6$  mutually independently mean  $C_1$ - $C_4$  alkyl or halogen,

25

Y means  $C_1$ - $C_7$  alkylidene,  $C_1$ - $C_7$  alkylene,  $C_5$ - $C_{12}$  cycloalkylene,  $C_5$ - $C_{12}$  cycloalkylidene, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- or -CO-.

- 30 2. Moulding composition according to claim 1, containing 0.5 to 20 parts by weight of phosphorus compound (I) or a mixture of phosphorus compounds (I).

3. Moulding composition according to claim 1, containing 1 to 18 parts by weight of phosphorus compound (I) or a mixture of phosphorus compounds (I).
- 5
4. Moulding composition according to claim 1, containing 2 to 16 parts by weight of phosphorus compound (I) or a mixture of phosphorus compounds (I).
- 10
5. Moulding composition according to claims 1 to 4, wherein N in the formula (I) means 0.9 to 2.5.
6. Moulding composition according to claims 1 to 4, wherein N in the formula (I) means 1 to 1.15.
- 15
7. Moulding composition according to one of the preceding claims, containing 0.5 to 60 parts by weight of graft polymer.
8. Moulding composition according to claim 7, containing 1 to 40 parts by weight of graft polymer.
- 20
9. Moulding composition according to one of the preceding claims, containing graft polymers of
- 25
- 5 to 95 parts by weight of a mixture of
- 50 to 95 parts by weight of styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, halo- or alkyl-ring-substituted styrene, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl methacrylate, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl acrylate or mixtures of these compounds and

5 to 50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl methacrylate, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl acrylate, maleic anhydride, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl- or phenyl-N-substituted maleimide or mixtures of these compounds on

5 5 to 95 parts by weight of rubber having a glass transition temperature of below -10°C.

10. Moulding composition according to one of the preceding claims containing

10 A) 40 to 99 parts by weight of aromatic polycarbonate and/or polyester carbonate

B) 0.5 to 60 parts by weight of graft polymer of

15 B.1) 5 to 95 wt.% of one or more vinyl monomers on

B.2) 95 to 5 wt.% of one or more grafting backbones having a glass transition temperature of <10°C,

20 C) 0 to 45 parts by weight of at least one thermoplastic polymer selected from the group comprising vinyl (co)polymers and polyalkylene terephthalates,

25 D) 0.5 to 20 parts by weight of a phosphorus compound of the formula (I)

E) 0 to 3 parts by weight of fluorinated polyolefin.

- 5
11. Moulding compositions according to one of the preceding claims, wherein Y in the formula (I) denotes isopropylidene or methylene.
12. Moulding compositions according to one of the preceding claims, containing a diene rubber, acrylate rubber, silicone rubber or ethylene/propylene/diene rubber or mixtures thereof as the grafting backbone B.2.
- 10
13. Moulding compositions according to one of claims 1 to 12, wherein they contain at least one addition from the group comprising stabilisers, pigments, mould release agents, flow auxiliaries and/or antistatic agents, fillers and reinforcing materials.
- 15
14. Use of the moulding compositions according to one of the preceding claims for the production of mouldings.
- 20
15. Mouldings obtainable from moulding compositions according to one of the preceding claims.



**Flame resistant, impact-modified polycarbonate moulding compositions**

A b s t r a c t

The present invention relates to flame resistant graft polymer-modified polycarbonate moulding compositions containing phosphorus compounds, which compositions exhibit excellent flame retardancy, very good mechanical properties and elevated heat resistance.